



Docket No. 740709-514

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re New Patent Application of)
Masahiro NAIKI et al.)
Application No. 10/735,708)
Filed: December 16, 2003)
For: ELECTRONIC DEVICE PACKAGING)
AND CURABLE RESIN COMPOSITION)

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-363399	December 16, 2002
Japan	2003-020936	January 29, 2003
Japan	2003-197050	July 15, 2003
Japan	2003-349227	October 8, 2003
Japan	2003-363187	October 23, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Acknowledgment of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

By


Jeffrey L. Costellia
Registration No. 35,483

NIXON PEABODY LLP
401 9th Street, N.W., Suite 900
Washington, DC 20004-2128
Telephone: (202) 585-8000



2003-363187

Name of Documents: Patent Application
Docket Number: SOPA0308
To: Director of the Patent Office, Esq.
IPC: C08L 63/00
C08L 79/08
C08L 83/10
C08G 18/00

Inventor(s):

Address; c/o Ube Laboratories,
Ube Industries, Ltd., 1978-96,
O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi,
Japan

Name; Masahiro Naiki
Masayuki Kinouchi

Address; c/o Ube Chemical Factory,
Ube Industries, Ltd., 1978-10,
O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi,
Japan

Name; Yoshiki Tanaka

Address; 7-7-14, Isobe, Mihama-ku, Chiba-shi,
Chiba, Japan

Name; Seiji Ishikawa

Address; 7-43-7, Kameura, 3 cho-me, Ube-shi,
Yamaguchi, Japan

Name; Yuji Matsui

Applicant(s):

Registration Number; 000000206
Name; UBE INDUSTRIES, LTD.
Representative Kazumasa Tsunemi

Priority to be claimed:

Application Number; 2002-363399
Filing Date; December 16, 2002



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 3 1 8 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 6 3 1 8 7]

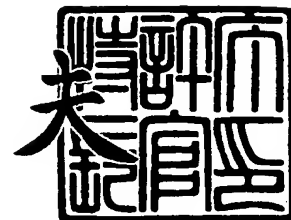
出 願 人 宇 部 興 産 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 4 2 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 SOPA0308
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
C08L 79/08
C08L 83/10
C08G 18/00

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇部
研究所内
【氏名】 内貴 昌弘

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会社 宇部
研究所内
【氏名】 木内 政行

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 1 0 宇部興産株式会社 宇部
ケミカル工場内
【氏名】 田中 芳樹

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市美浜区磯辺 7 - 7 - 1 4
【氏名】 石川 誠治

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市亀浦 3 丁目 7 - 4 3 - 7
【氏名】 松井 勇二

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-363399
【出願日】 平成14年12月16日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

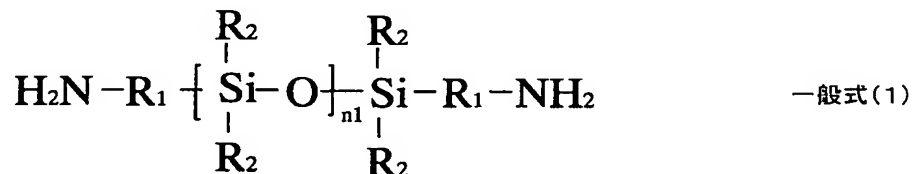
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(a) テトラカルボン酸成分と、一般式 (1) で示されるジアミノポリシロキサン 30～95 モル%、極性基を有する芳香族ジアミン 0.5～40 モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミン 0～69.5 モル% からなるジアミン成分とから得られる有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン 100 重量部、

【化 1】



(式中、 R_1 は 2 価の炭化水素基又は芳香族基を示し、 R_2 は独立に 1 価の炭素水素基又は芳香族基を示し、 $n1$ は 3～50 の整数を示す。)

(b) 多価イソシアネート化合物 2～40 重量部、

(c) エポキシ化合物 0.1～30 重量部、及び、

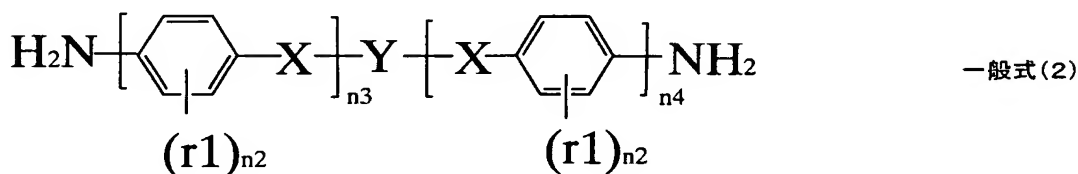
(d) 有機溶媒

を含有し、低温硬化性且つ密着性が改良されたことを特徴とするポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【請求項 2】

極性基を有する芳香族ジアミンが、一般式 (2) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【化 2】

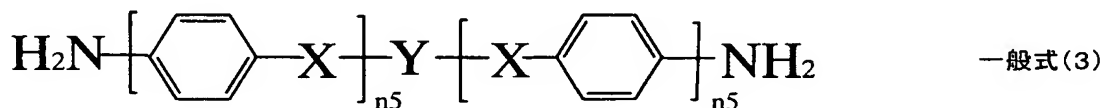


(式中、X 及び Y は、それぞれ独立に直接結合、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O、ベンゼン環、 SO_2 を示し、r1 は COOH 又は OH を示し、 $n2$ は 1 又は 2 であり、 $n3$ 、 $n4$ はそれぞれ独立に 0、1 又は 2、好ましくは 0 又は 1 であり、 $n3$ 及び $n4$ の少なくとも一方は 1 又は 2 である。)

【請求項 3】

ジアミノポリシロキサン及び極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミンが、一般式 (3) で示される請求項 1～2 のいずれかに記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【化 3】



(式中、X 及び Y は、それぞれ独立に直接結合、 CH_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、O、ベンゼン環、 SO_2 を示し、 $n5$ は 1 又は 2 である。)

【請求項 4】

さらに、(e) 硬化触媒を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【請求項 5】

硬化触媒が 3 級アミンであることを特徴とする請求項 4 に記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【請求項 6】

さらに、(f) 微細なフィラーを含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【請求項 7】

微細なフィラーが、少なくとも微粉状シリカ、タルク、マイカ、又は、硫酸バリウムのもので、いずれか一つを含んでいることを特徴とする請求項 6 に記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を加熱処理して得られる硬化絶縁膜。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポリイミドシロキサン組成物を基材に塗布後、5 0℃～2 1 0℃で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法。

【請求項 1 0】

エポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物と、エポキシ基を持つ化合物と、ブロックされたイソシアネート基を持つ化合物とを含有してなる加熱処理によって硬化し得る絶縁膜用組成物に、更に硬化触媒として 3 級アミンを添加し、その絶縁膜用組成物を基材に塗布し、次いで 5 0～1 3 0℃の温度範囲で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物、絶縁膜、および、絶縁膜の形成方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、有機溶媒に可溶性があるポリイミドシロキサン、多価イソシアネート化合物及びエポキシ化合物とを含有してなる低温硬化性及び基材との密着性が改良された絶縁膜用の溶液組成物に係わるものである。すなわち、この発明の溶液組成物は、基材に塗布後120℃程度以下の低温で加熱処理することによって硬化絶縁膜（保護膜）を得ることが可能であり且つその硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が良好である。更にソリが発生し難く（非カール性）、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐屈曲性、及び電気特性が優れ、フレキシブル配線基板などの基材上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布できるものであり、電気電子部品などの絶縁膜（保護膜、ソルダレジスト、層間絶縁層など）を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な絶縁膜用組成物として用いられるものである。

【背景技術】

【0002】

従来、エポキシ樹脂、芳香族ポリイミドなどを電気部品などの絶縁膜として利用することは、例えば、固体素子への絶縁膜、半導体集積回路、フレキシブル配線板などの絶縁膜などの用途において知られている。エポキシ樹脂は耐メッキ性および基材との良好な密着性を有しているためエポキシダムなどに使用されているが、反面、硬化剤などの併用が必要であり、その硬化剤に係わる保存安定性、二液調製のための作業性などの種々の問題があったり、また前述の絶縁膜として使用した場合に、熱硬化によって形成される絶縁膜が剛直であり、柔軟性が小さく、屈曲性に劣る。

【0003】

芳香族ポリイミドは、一般に有機溶媒に溶解し難いために、芳香族ポリイミドの前駆体（芳香族ポリアミック酸）の溶液を使用して塗布膜を形成し、次いで乾燥と高温で長時間の加熱処理によってイミド化して芳香族ポリイミドの絶縁膜を形成する必要があるが、保護すべき電気または電子部材自体が熱劣化するという問題があった。

【0004】

また、有機溶媒に可溶性の芳香族ポリイミドは、例えば、ビフェニルテトラカルボン酸とジアミン化合物とを有機極性溶媒中で重合及びイミド化した芳香族ポリイミドが知られている（特許文献1参照）が、そのポリイミドは、シリコンウエハー、ガラス板、フレキシブル基板などとの密着性（接着性）が充分でなかったので予め基板などを密着促進剤で処理しておくなどの方法が必要であった。

【0005】

このような問題を解決するものとして、有機溶媒への溶解性及耐熱性が良好で、硬化後の基材のそりが小さく、且つ基材との密着性に優れたポリイミドシロキサンとエポキシ樹脂とを含有する組成物が知られている。しかし、このような組成物（例えば特許文献2、3参照）は、160℃程度の比較的高温の加熱処理によって硬化されており、更にその硬化絶縁膜は封止材料との密着性が充分ではないという問題があった。

【0006】

前記の組成物は、テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン、極性基を有する芳香族ジアミン及びそれら以外のジアミンからなるジアミン成分とから得られるポリイミドシロキサンを主成分とし、これにエポキシ樹脂を加えた組成物であり、加熱処理による架橋反応によって硬化絶縁膜を形成することができる。しかしながら、この硬化絶縁膜は、主成分のポリイミドシロキサンに含有されたポリシロキサン成分がエポキシ樹脂などの有機材料に対して密着性が低いために、エポキシ樹脂などからなる封止材料に対して密着性が劣ると考えられた。

【0007】

また、封止材料との密着性を改良したポリイミドシロキサンと多価イソシアネートを含む組成物（特許文献 4 参照）も提案されているが、160℃程度の比較的高温の加熱処理によって硬化させる必要があるという点で更に改良の余地があった。

【0008】

ところで、電気電子部品などの絶縁膜を形成する場合、例えばTABテープなどの銅箔で配線パターンが形成された絶縁テープ基材は、インナーリードやハンダボール端子などの接続部分を除いて回路を保護するために絶縁膜用組成物を塗布後加熱処理して絶縁膜（保護膜）を形成する。次いで接続部分の銅箔表面をスズメッキし、その後ICチップなどのチップ部品が接続される。

このスズメッキをおこなうとき、絶縁膜の端部から絶縁膜と銅箔との隙間にスズが侵入するスズ潜りがおこり、更にこの部分で銅箔がえぐれて孔触が形成される。このようなスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触は、銅箔が屈曲する時に応力集中によって破断の原因になる。

【0009】

電気電子部品の小型化が進み、電気電子部品に用いられる銅箔の厚みがどんどん薄くなり例えば12μm程度の薄い銅箔が用いられると、前記のようなスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触の発生は、電気電子部品の信頼性を確保するうえで大きな問題になる。

このため、銅箔で配線パターンが形成された絶縁テープ基材を、先にスズメッキし次いで接続部分以外の部分に絶縁膜用組成物を塗布し加熱処理して絶縁膜を形成する方法が提案されている。（例えば、特許文献 5 参照）

スズメッキは、通常0.5μm程度の厚さで、金バンプと共晶を形成させて接続部を形成するためのものであるが、このスズメッキ層は不安定で室温でどんどんホイスカーが成長し、放置するとショートの原因になる。このため、スズメッキ後数時間以内に120℃程度の温度でアニール処理をおこない、スズメッキ層の下層部はスズと銅との合金として安定化させ、スズメッキ層の表層部は金バンプと共晶して接続部を形成させるために純スズ層として保持する。

この方法では、前記のスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触の問題は生じない。ところが、スズメッキの後で絶縁膜用組成物を硬化させるために160℃程度の温度で加熱処理すると全てのスズが銅に拡散して合金化するために金バンプと共晶して接続部を形成するための純スズ層を保持することができないという問題が生じる。

以上の如き問題を解決するために、スズメッキ層のアニール処理温度である120℃程度以下の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成し、絶縁膜（保護膜）としての機能を発揮することができる改良された絶縁膜用組成物が求められていた。

【0010】

【特許文献 1】特公昭 5 7 - 4 1 4 9 1 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 3 6 3 2 1 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 3 0 4 9 5 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 1 - 2 4 0 6 5 0 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 3 4 2 9 6 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

この発明は、基材に塗布後120℃程度以下の低温で加熱処理することによって硬化絶縁膜（保護膜）を得ることが可能であり且つその硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が良好であり、更にソリが発生し難く、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐屈曲性、及び電気特性が優れており、フレキシブル配線基板上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布が可能な、電気電子部品などの絶縁膜を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な溶液組成物を提供することを目的とする。

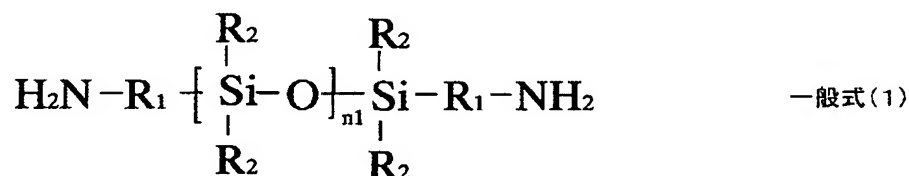
【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち、この発明は、(a) テトラカルボン酸成分と、下記一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサン30～95モル%、極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミン0～69.5モル%からなるジアミン成分とから得られる有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、

【0013】

【化1】



(式中、R₁は2価の炭化水素基又は芳香族基を示し、R₂は独立に1価の炭素水素基又は芳香族基を示し、n₁は3～50の整数を示す。)

(b) 多価イソシアネート化合物2～40重量部、

(c) エポキシ化合物0.1～30重量部、及び、

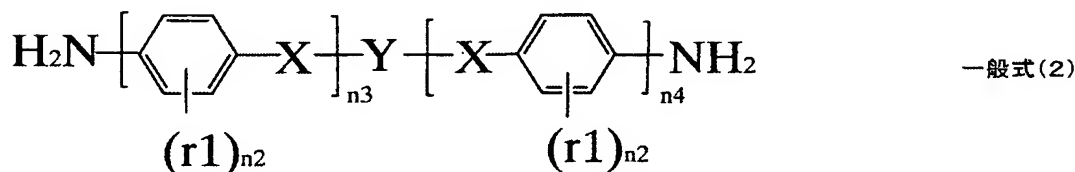
(d) 有機溶媒

を含有し、低温硬化性且つ密着性が改良されたことを特徴とするポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物に関する。

また、この発明は、前記極性基を有する芳香族ジアミンが、下記一般式(2)で示されること、

【0014】

【化2】

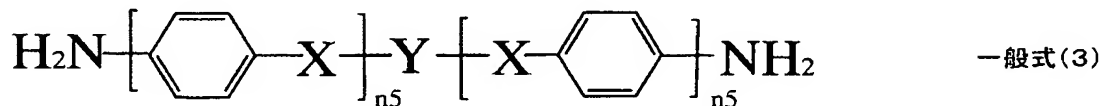


(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、r₁はCOOH又はOHを示し、n₂は1又は2であり、n₃、n₄はそれぞれ独立に0、1又は2、好ましくは0又は1であり、n₃及びn₄の少なくとも一方は1又は2である。)

及び、ジアミノポリシロキサン及び極性基を有する芳香族ジアミン以外の前記ジアミンが、下記一般式(3)で示されることに関する。

【0015】

【化3】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、n₅は1又は2である。)

【0016】

また、この発明は、前記ポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物が硬化触媒を含有すること、硬化触媒が3級アミンであること、微細なフィラーを含有すること、及び微細なフィラーが、少なくとも微粉状シリカ、タルク、マイカ、又は、硫酸バリウムのいずれか一つを含んでいることに関する。

【0017】

また、この発明は、前記ポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を加熱処理して得られる硬化絶縁膜に関する。

また、この発明は、前記ポリイミドシロキサン組成物を基材に塗布後、50℃～210℃で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法に関する。

更に、エポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物と、エポキシ基を持つ化合物と、ブロックされたイソシアネート基を持つ化合物とを含有してなる加熱処理によって硬化し得る絶縁膜用組成物に、更に硬化触媒として3級アミンを添加し、その絶縁膜用組成物を基材に塗布し、次いで50～130℃の温度範囲で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法に関する。

【発明の効果】

【0018】

この発明の絶縁膜用組成物は、基材に塗布後120℃程度以下の低温で加熱処理することによって硬化絶縁膜を得ることが可能であり且つその硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が改良された絶縁膜用組成物である。その硬化物は非カール性、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐屈曲性、電気特性などが優れる。また、この発明の絶縁膜用組成物はフレキシブル配線基板上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布が可能なものであり、電気電子部品などの絶縁保護膜を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な溶液組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

この発明における有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサンは、テトラカルボン酸成分と、ジアミノポリシロキサン30～95モル%、極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミン0～69.5モル%とからなるジアミン成分とを、略等モル好ましくはジアミン成分1モルに対してテトラカルボン酸成分が1.0～1.2モル程度の割合で用いて有機溶媒中で反応して得ることができる。テトラカルボン酸成分が前記より多すぎると得られるポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物の印刷特性が低下するので好ましくない。

【0020】

ポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分としては、具体的には、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、1, 4-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3, 4-フェノキシジカルボン酸)フェニル]プロパン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタンなどの芳香族テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物、及び、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸などの脂環族系テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物を好適に挙げることができる。これらのなかでも特に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、及び、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物は、ポリイミドシロキサンとしたときの有機溶媒に対する溶解性が優れているので好適である。

また、この発明において、ポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分中に、前記で例示したような芳香族テトラカルボン酸成分を80モル%以上、特に85%～100%含有することが好ましい。

【0021】

この発明におけるポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分は、ジアミンと反応させることが容易なテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

また、テトラカルボン酸二無水物の使用量がジアミンに対して1.05倍モル以上で未反応無水環が残存するような場合には、そのままでよいが、エステル化剤で開環ハーフエステル化してもよい。エステル化剤であるアルコール類の使用量は、過剰なテトラカルボン酸二無水物の1.1～20倍当量、特に、1.5～5倍当量であることが好ましい。アルコール類の割合が少ないと、未反応の無水環が残って、組成物での貯蔵安定性が劣るものとなり、過剰のアルコール類は不溶分が析出したり貧溶媒となって固形分濃度を低くすることになって印刷による塗膜の形成が容易でなくなるので好ましくない。

エステル化剤を用いた場合は、反応溶液をそのまま用いても構わないが、過剰のアルコール類を加熱や減圧留去して使用することもできる。

【0022】

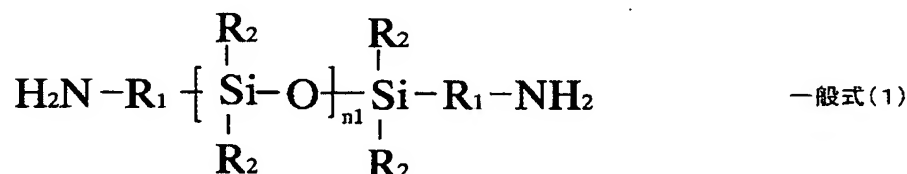
この発明において、ポリイミドシロキサンのジアミン成分は、一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサン30～95モル%特に50～95モル%更に60～95モル%、極性基を有する芳香族ジアミン0.5～40モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミン0～69.5モル%(通常、0～30モル%)の割合で使用される。いずれかの成分が多すぎたり少なすぎたりしてこれらの範囲をはずれると、得られるポリイミドシロキサンの有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったり、得られる絶縁膜の曲率半径が小さくなってソリが発生したり、耐屈曲性、基材との密着性、又は、耐熱性が低下するので適当でない。

【0023】

この発明におけるポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成するジアミノポリシロキサンは、下記一般式(1)で示される化合物が好適である。前記式中R₁は炭素数1～6の2価の炭化水素基又はフェニレン基、特にプロピレン基であり、前記式中R₂は独立に炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基であり、前記式中n₁は3～50、特に3～20である。n₁が3未満では得られる絶縁膜の耐屈曲性が悪くなるので好ましくなく、又、n₁が50を超えるとテトラカルボン酸成分との反応性が低下して得られるポリイミドシロキサンの分子量が低くなったり、ポリイミドシロキサンの有機溶剤に対する溶解性が低くなったり、組成物における他の有機成分との相溶性が悪くなったり、得られる絶縁膜の耐溶剤性が低くなったりするので前記程度のものが好適である。尚、ジアミノポリシロキサンが2種以上の混合物からなる場合は、n₁はアミノ当量から計算される。

【0024】

【化4】



(式中、R₁は2価の炭化水素基又は芳香族基を示し、R₂は独立に1価の炭素水素基又は芳香族基を示し、n₁は3～50の整数を示す。)

【0025】

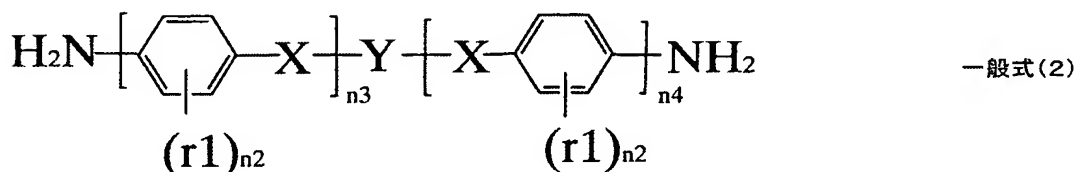
前記ジアミノポリシロキサンの具体的化合物の例としては、α, ω-ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、α, ω-ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、α, ω-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、α, ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、α, ω-ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0026】

この発明におけるポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成する極性基を有する芳香族ジアミンは、分子中にエポキシ樹脂あるいはイソシアネートとの反応性を有する極性基を有する芳香族ジアミンであり、好ましくは、下記一般式(2)で示されるジアミンである。

【0027】

【化5】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、r1はCOOH又はOHを示し、n2は1又は2であり、n3、n4はそれぞれ独立に0、1又は2、好ましくは0又は1であり、n3及びn4の少なくとも一方は1又は2である。)

【0028】

前記一般式(2)で示されるジアミン化合物としては、2,4-ジアミノフェノールなどのジアミノフェノール化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテルなどのヒドロキシジフェニルエーテル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパンなどのビス(ヒドロキシフェノキシフェニル)アルカン化合物類、4,4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニルなどのビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホンなどのビス(ヒドロキシフェノキシフェニル)スルホン化合物類などのOH基を有するジアミン化合物を挙げることができる。

【0029】

更に、前記の一般式(2)で示されるジアミン化合物としては、3,5-ジアミノ安息香酸、2,4-ジアミノ安息香酸などのベンゼンカルボン酸類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ

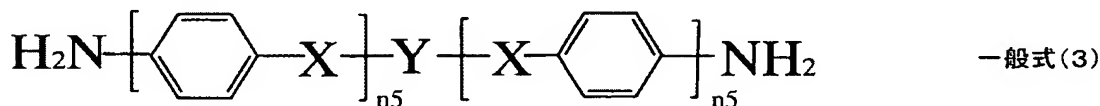
ー3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノー2, 2'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス〔3-アミノー4-カルボキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-アミノー3-カルボキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-アミノー4-カルボキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノー2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシジフェニルアルカン化合物類、3, 3'-ジアミノー4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノー3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノー2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノー2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテルなどのカルボキシジフェニルエーテル化合物類、3, 3'-ジアミノー4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノー3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノー2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホンなどのカルボキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノー3-カルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル)アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノー3-カルボキシフェノキシ)ビフェニルなどのビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノー3-カルボキシフェノキシ)フェニル〕スルホンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル)スルホン化合物類などのCOOH基を有するジアミン化合物を挙げることができる。

【0030】

この発明におけるポリイミドシロキサンジアミン成分を構成する前記ジアミノポリシロキサン及び前記極性基を有する芳香族ジアミン以外のジアミンは、特に限定されるものではないが、下記一般式(3)で示される芳香族ジアミンが好適である。

【0031】

【化6】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、n5は1又は2である。)

【0032】

前記一般式(3)で示される芳香族ジアミンは、具体的には、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノー2, 5-ジハロゲノベンゼンなどのベンゼン1個を含むジアミン類、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、o-ジアニシジン、o-トリジン、トリジンスルホン酸類などのベンゼン2個を含むジアミン類、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン、α, α'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、α, α'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどのベンゼン3個を含むジアミン類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4, 4'-〔4-(4-アミノフェノキシ)ビフェニル〕、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、5, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンなどのベ

ンゼン 4 個以上を含むジアミン類などのジアミン化合物が挙げられる。

また、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノドデカンなど脂肪族ジアミン化合物を上記ジアミンと共に使用することができる。

【0033】

この発明におけるポリイミドシロキサンは、特に限定するものではないが、例えば、次の方法で得ることができる。

(1) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル使用し、有機極性溶媒中で連続的に 15～250℃で重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

(2) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とをそれぞれ分けて、まず過剰量のテトラカルボン酸成分とジアミン成分（例えばジアミノポリシロキサン）とを有機極性溶媒中 15～250℃で重合及びイミド化させて平均重合度 1～10 程度の末端に酸無水物基（又は、酸、そのエステル化物）を有するイミドシロキサンオリゴマーを調製し、別にテトラカルボン酸成分と過剰量のジアミン成分とを有機極性溶媒中 15～250℃で重合及びイミド化させて平均重合度 1～10 程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調製し、次いでこの両者を、酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して 15～60℃で反応させて、さらに 130～250℃に昇温して反応させてポリイミドシロキサンを得る方法。

(3) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル使用し、有機極性溶媒中でまず 20～80℃で重合させてポリアミック酸を得た後に、そのポリアミック酸をイミド化してポリイミドシロキサンを得る方法。

【0034】

上述の方法でポリイミドシロキサンを得る際に使用される有機極性溶媒としては、含窒素系溶媒、例えば N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、硫黄原子を含有する溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルムアミドなど、フェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグリム系溶媒、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラグリムなど、酸素原子を分子内に有する溶媒、例えばアセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなど、その他ピリジン、テトラメチル尿素などを挙げることができる。また必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やソルベントナフサ、ベンゾニトリルなど他の有機溶媒を併用してもよい。

【0035】

この発明において、ポリイミドシロキサンは、前記 (1)～(3) などいずれの方法で得られたものを使用してもよいが、有機溶媒に少なくとも 3 重量%以上、好ましくは 5～60 重量%、特に 5～50% 程度の高濃度で溶解させることができるもので、25℃の溶液粘度（E 型回転粘度計）が 1～10000 ポイズ、特に 1～100 ポイズであることが好ましい。

この発明において、ポリイミドシロキサンは高分子量のものが好ましく更にイミド化率が高いものが好ましい。分子量の目安としての対数粘度（測定濃度：0.5g/100 ミリリットル、溶媒：N-メチル-2-ピロリドン、測定温度：30℃）は、0.15 以上、特に 0.16～2 のものが硬化物の強度、伸度などの機械的物性の点から好ましい。また、赤外吸収スペクトルから求められるイミド化率は、90% 以上特に 95% 以上更に実質的に 100% のものが好ましい。

【0036】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を構成する多価イソシアネート化合物としては、1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有するものであればどのようなものでもよい。例えば、このような多価イソシアネート化合物として、脂肪族、脂環族または芳

香族のジイソシアネート等があり、例えば 1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等を挙げることが出来る。

更に、多価イソシアネート化合物として、脂肪族、脂環族または芳香族の多価イソシアネートから誘導されるもの、例えばイソシアヌレート変性多価イソシアネート、ビュレット変性多価イソシアネート、ウレタン変性多価イソシアネート等であってもよい。

【0037】

また、この発明に用いる多価イソシアネート化合物は、多価イソシアネートのイシシアネート基をブロック化剤でブロックされたブロック多価イソシアネートが好適に使用される。

前記のブロック化剤としては例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系化合物、ピリジン系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して使用してもよい。具体的なブロック化剤としては、アルコール系としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカプタン系として、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等、酸アミド系として、アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール系として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等、重亜硫酸塩として、重亜硫酸ソーダ等、ピリジン系として、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0038】

この発明に用いるブロック多価イソシアネートとしては、特に、大日本インキ化学工業株式会社製のバーノック D-500（トリレンジイソシアネートブロック化体）、D-550（1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体）、三井武田ケミカル株式会社製のタケネートタケネート B-830（トリレンジイソシアネートブロック化体）、B-815N（4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）ブロック化体）、B-842N（1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンプロック化体）、B-846N（1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンプロック化体）、B-874N（イソホロンジイソシアネートブロック化体）、B-882N（1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体）、旭化成株式会社製のデュラネート MF-B60X（1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体）、デュラネート MF-K60X（1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体）、第一工業製薬社製のエラストロン BN-P17（4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートブロック化体）、エラストロン BN-04、エラストロン BN-08、エラストロン BN-44、エラストロン BN-45（以上、ウレタン変性多価イソシアネートブロック化体 1 分子当たり 3～5 官能、いずれも水エマルジョン品で乾燥単離後使用可能）などを好適

に使用することができる。

【0039】

この発明において、多価イソシアネート化合物の使用量は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、2～40重量部、好ましくは5～40重量部である。多価イソシアネート化合物の使用量が前記範囲外では、ポリイミド系絶縁組成物を加熱処理して得られる絶縁膜の耐溶剤性が悪くなったり、あるいは耐熱性が悪化するので好ましくない。

【0040】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を構成するエポキシ化合物としては、エポキシ当量が100～4000程度であって、分子量が300～10000程度である液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールA型やビスフェノールF型のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製：エピコート806、エピコート825、エピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004、エピコート1055、エピコート1004AF、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1010など）、3官能以上のエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製：エピコート152、エピコート154、エピコート180シリーズ、エピコート157シリーズ、エピコート1032シリーズ、チバガイギー製：MT0163など）、宇部興産株式会社製のハイカーETBN1300×40、ナガセケムテックス株式会社製のデナレックスR-45EPT、エポキシ変性ポリシロキサン（信越化学工業社製：KF105など）などを挙げるることができる。

【0041】

この発明において、エポキシ化合物の使用量は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、0.1重量部以上好ましくは0.3重量部以上特に0.5重量部以上、且つ30重量部以下好ましくは25重量部以下特に20重量部以下である。使用量が前記範囲よりも多すぎると硬化後の絶縁膜の基材や封止材料に対する密着性が低下し、少なすぎると硬化後の絶縁膜の耐熱性、耐薬品性が悪くなるので前記範囲が好ましい。詳しく述べると、エポキシ化合物はそのエポキシ当量によって好適な使用量が決まる。エポキシ当量が小さなエポキシ化合物を使用するときは使用量が比較的少ない方が好適であり、エポキシ当量が大きなエポキシ化合物を使用するときは使用量が比較的多くても構わない。具体的には、エポキシ当量が100～800のエポキシ化合物の使用量はポリイミドシロキサン100重量部に対して、0.1～10重量部更に0.5～7重量部が硬化後の絶縁膜の基材や封止材料に対する密着性を保持するうえで特に好適であり、エポキシ当量が800を超えるエポキシ化合物の使用量はポリイミドシロキサン100重量部に対して0.1～20重量部更に0.5～15重量部が硬化後の絶縁膜の基材や封止材料に対する密着性を保持するうえで特に好適である。

【0042】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物には、ブロック多価イソシアネートのブロック化剤を一定の温度以上で解離する解離触媒や、多価イソシアネート化合物、エポキシ化合物、及び、ポリイミドシロキサンとの間の架橋反応を促進するための硬化促進触媒などからなる硬化触媒を含有することが好ましい。

ブロック多価イソシアネートの解離触媒としては、例えばジブチル錫ジラウレートや3級アミン類などが例示できる。解離触媒の量はブロック多価イソシアネート100重量部に対して0.01～25重量部程度特に0.1～15重量部程度が好ましい。

また、硬化促進触媒としては、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類や3級アミン類が例示できる。硬化促進触媒の量は、ブロック多価イソシアネート100重量部に対して0.01～25重量部程度特に0.1～15重量部程度が好ましい。

【0043】

すなわち、エポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物と、エポキシ基を持つ化合物と、ブロックされたイソシアネート基を持つ化合物とを含有してなる加熱処理によって硬化し得る組成物に、更に硬化促進触媒と解離触媒との両方の作用を発揮することができる3級アミンを添加した組成物は、基材に塗布し次いで50～1

30℃の温度範囲で加熱処理することによって特に容易に硬化絶縁膜を得ることができるので極めて有用である。3級アミンを含有する前記組成物は、エポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物がいずれかに限定されることなしに、前述のような低温硬化性が特に良好になるので有用である。エポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物としては、例えばポリシロキサン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリアミドイミド、ポリウレタンイミドなど、又はそれらの組み合わせからなる骨格を有し、カルボン酸基や水酸基のようなエポキシ基且つイソシアネート基と反応し得る置換基を有する化合物を好適に挙げることができる。特にポリシロキサン骨格を成分中に含有する場合例えばポリイミドシロキサン骨格の場合には低温硬化性と共に密着性が改良され、更に非カル性、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐屈曲性、及び電気特性が優れた硬化絶縁膜を好適に得ることができるから特に好適である。

【0044】

前記3級アミンとしては、例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBUと略記することもある。以下同様)、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、トリエチレンジアミン(TEDA)、2-ジメチルアミノメチルフェノール(DMP-10)、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)、ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)、1, 4-ジメチルピペラジン、シクロヘキシルジメチルアミンなどを好適に挙げることができる。

特に、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBU)、N, N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミンは、ブロックイソシアネートからブロック化剤を適当な温度において解離し、且つ、ポリイミドシロキサンなどのエポキシ基且つイソシアネート基との反応性を持つ置換基を有する化合物とイソシアネートやエポキシ樹脂との架橋反応を適当な速度に促進することができるので、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物において極めて好適に使用することができる。

【0045】

3級アミンの使用量は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、0.3~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。使用量が、前記範囲を越えると耐溶剤性や電氣的性質が悪くなることになり、前記範囲よりも少ないと低温での硬化に長時間を要することがある。

【0046】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を構成する有機溶媒としては、ポリイミドシロキサンを調製するときの反応に使用した有機溶媒をそのまま使用することができるが、好適には、含窒素系溶媒、例えばN, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグライム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、テトラグライムなど、アセトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを好適に使用することができる。

【0047】

更に、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物においては、微細なフィラーを

含有することが好ましい。微細なフィラーとしては、どのような大きさ、形態のものでもよいが、平均粒子径が $0.001\sim 15\mu\text{m}$ 、特に $0.005\sim 10\mu\text{m}$ のものが好ましい。この範囲外のものを使用すると得られる硬化絶縁膜が屈曲したときに亀裂が発生したり、折り曲げ部が白化したりするので好ましくない。微細なフィラーとしては、例えば微粉状シリカ、タルク、マイカ、硫酸バリウムなどの微細無機フィラーや架橋NBR微粒子などの微細有機フィラーを好適に挙げることができる。

【0048】

微細なフィラーの使用量は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、合計で20～150重量部、好ましくは40～125重量部である。使用量が、余り多すぎたり、余り少なすぎると塗膜の折り曲げによりクラックが発生したり、印刷性、半田耐熱性、銅箔変色性が影響を受けるので上記範囲が好適である。また、微細無機フィラー、特に微粉状シリカとタルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも1種とを組み合わせ使用し、微粉状シリカをポリイミドシロキサン100重量部に対して1～50重量部、特に5～40重量部、タルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも1種をポリイミドシロキサン100重量部に対して、20～130重量部使用することが、印刷性や得られる絶縁膜の性能を考慮すると特に好ましい。

【0049】

また、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物においては、有機着色顔料、無機着色顔料などの顔料を所定量、例えばポリイミドシロキサン100重量部に対して、0～100重量部程度使用することができる。

また、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物においては、消泡剤を所定量、例えばポリイミドシロキサン100重量部に対して、0.1～10重量部程度使用することができる。

【0050】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、ポリイミドシロキサン、多価イソシアネート、エポキシ樹脂、微細なフィラーおよび有機溶媒などの所定量を均一に、攪拌・混合することによって容易に得ることができる。混合する際に有機溶媒中で混合してポリイミドシロキサンの溶液組成物にすることができる。有機溶媒に混合させて溶液組成物にするにあたっては、ポリイミドシロキサンの重合溶液をそのままでも、又その重合溶液を適当な有機溶媒で希釈したものを使用してもよい。有機溶媒としては、前記ポリイミドシロキサンを得る際に使用できる有機極性溶媒を挙げることができるが、沸点 140°C 以上で 210°C 以下のものを使用することが好ましい。特に沸点 180°C 以上、特に 200°C 以上である有機溶媒（例えばメチルトリグリムなど）を使用すると、溶媒の蒸発による散逸が極めて減少するので、又その印刷インクを使用してスクリーン印刷などで印刷を支障なく好適に行うことができるので最適である。有機溶媒は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して60～200重量部程度使用する。

【0051】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、特に限定するものではないが、室温（ 25°C ）での溶液粘度が50～10000ポイズ特に100～1000ポイズ更に100～600ポイズであることがスクリーン印刷などの作業性や溶液物性、得られる硬化絶縁膜の特性上などから適当である。

【0052】

この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、ICチップなどのチップ部品を実装する電気電子部品の絶縁膜（保護膜）を形成するために用いることができる。

例えば、導電性金属箔で形成された配線パターンを有する絶縁フィルムのパターン面に、乾燥膜の厚さが $3\sim 60\mu\text{m}$ 程度となるようにスクリーン印刷などによって印刷して塗布した後、 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で5～60分間程度加熱処理して溶媒を除去し、次いで $100\sim 210^{\circ}\text{C}$ 程度好適には $110\sim 200^{\circ}\text{C}$ で5～120分間好適には10～60分間程度で加熱処理して硬化させ、好適には弾性率が $0.1\sim 20\text{kgf/mm}^2$ の絶縁膜を形成することが好ましい。この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、ソ

リが発生し難く、導電性金属、基材及び封止材料との密着性が良好であり、耐スズメッキ性（スズ潜り）が良好であり、更に耐熱性、耐溶剤性（例えば、アセトン、イソプロパノール、メチルエチルケトンに対する耐溶剤性）、耐ハンダフラックス性、耐薬品性、耐屈曲性及び電気特性が優れた絶縁膜（保護膜）を形成することができる。

更に、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、50～130℃程度特に60～120℃の比較的低温の加熱処理によって硬化させて前記のような良好な性能を持った絶縁膜を形成することができる。

【0053】

このため、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、実装工程において、160℃程度又はそれ以上の比較的高温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成することもできるし、130℃以下好ましくは120℃程度以下の比較的低温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成することもできる。また、130℃以下好ましくは120℃程度以下の比較的低温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成したあとで、更に、160℃程度又はそれ以上の比較的高温の加熱処理がおこなわれても構わない。

【0054】

言い換えれば、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、例えば絶縁フィルム基材にICチップなどのチップ部品を実装する際に、配線パターンを保護する絶縁膜を形成した後でスズメッキする手順で実装することもできるし、配線パターンを先にスズメッキした後でそれを保護するための絶縁膜を形成する手順で実装することも可能である。

先にスズメッキする手順は、例えば絶縁フィルム基材に実装する場合、以下のようになる。即ち、a) 絶縁フィルム基材表面に形成された銅箔の配線パターン表面をスズメッキする。b) 絶縁フィルム基材表面の所定部分に、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を塗布または印刷し、それを120℃程度以下の比較的低温で加熱処理して硬化させて絶縁膜（保護膜）を形成する。c) ICチップなどの電子部品を金バンプなどを用いて絶縁膜を形成していない配線パターンのインナーリード部などに実装する。この時、接続部が金スズ共晶を形成するように、短時間だが400℃程度以上の加熱処理がなされる。d) 次いでICチップなどを封止材料などによって保護する。この時に封止材料などを硬化させるために160℃程度の温度で加熱処理がおこなわれる。

【0055】

この発明の絶縁膜用組成物が前述の先にスズメッキする手順で用いられて、電子部品の絶縁膜を形成したときの一例について、概略の断面図を図1に示す。

図1において、例えば25μm厚のポリイミドフィルム1の表面に、例えば12μm厚の銅箔で配線パターン2が形成されており、その表面をメッキされた例えば0.5μm厚のスズ層3が覆っている。更にそれらの表面を、インナーリードの接続部分を除いてこの発明の絶縁用組成物からなる絶縁膜4が例えば10μm厚の保護膜を形成している。接続部分では金バンプ5を用いICチップ6が実装され、例えばエポキシ樹脂系の封止材料7によって保護されている。

【0056】

また、この発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物は、低温圧着が可能でしかも耐熱性の接着剤として好適に使用することもできる。

【実施例】

【0057】

以下、実施例及び比較例を示し、この発明を説明する。尚、この発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】

各例において測定、評価は次の方法で行った。

〔液粘度〕

E型粘度計（東京計器社製）を用い、温度25℃で、回転数10rpmにて測定した。

【0059】

〔印刷性の評価〕

スクリーン印刷機(株式会社ネオテクノジャパン社製の型式NT-15SS-U)を用いて印刷をおこなった。スクリーン印刷可能で、形成された膜にピンホールがなく、端部の流れ出しがない場合を○、スクリーン印刷が不可能かまたは膜にピンホールの発生があるかあるいは端部の流れ出しがある場合を×で表示した。

【0060】

〔硬化絶縁膜の評価〕

硬化絶縁膜の評価は、評価項目によって、以下のように加熱処理された硬化絶縁膜サンプルについておこなった。

すなわち、耐溶剤性及び封止材料との密着性の評価は、実装工程において先にスズメッキが施された導体配線上に絶縁膜用組成物を塗布するときには120℃程度以下で硬化する必要があることを考慮して、80℃で30分次いで120℃で1時間加熱処理したサンプルについておこなった。

但し、封止材料との密着性の評価用サンプルは、サンプル表面に封止材料を滴下して塗布した後160℃で封止材料を硬化させたから、結局前記加熱処理に加えて更に160℃の加熱処理をされたものである。

それ以外の硬化絶縁膜の評価は、実装工程で最終的に封止材料を硬化するために160℃程度の加熱処理がおこなわれることを考慮して、80℃で30分次いで160℃で1時間加熱処理したサンプルについておこなった。

【0061】

耐溶剤性の評価:

厚さがおよそ75 μ mになるように硬化させたシート状サンプル0.5gをアセトン(25℃)に30分間浸漬した後、アセトン可溶分の重量%で示した。尚、アセトン可溶分が100重量%はサンプルが完全に溶解したこと即ち未硬化であることを意味する。

【0062】

封止材料との密着性の評価:

35 μ m厚電解銅箔光沢面上に絶縁膜用組成物を30 μ m厚に塗布し硬化させ、この硬化膜上にICチップ封止材料CEL-C-5020(日立化成工業株式会社製)を約1mm厚、直径0.5cm程度の円状に滴下して塗布し160℃で1時間加熱処理して硬化させサンプルとした。手でサンプルを折り曲げ、封止樹脂のはがれ具合を観察した。硬化絶縁膜で凝集破壊を起こした場合及び硬化絶縁膜/銅箔界面剥離の場合を○、硬化絶縁膜の凝集破壊と硬化絶縁膜/封止樹脂界面剥離が共存する場合を△、硬化絶縁膜/封止樹脂界面剥離の場合を×で示した。

【0063】

電気絶縁性(体積抵抗)の測定:

JIS C-2103によって測定した。

【0064】

引張弾性率の測定:

厚さがおよそ75 μ mになるように硬化させたシート状試料を、幅1cm、長さ15cmに切り出して試験に用いた。ASTM D882によって測定した。

【0065】

半田耐熱性の評価:

厚さ35 μ mの電解銅箔の光沢面に絶縁膜用組成物を30 μ m厚に塗布し硬化させ絶縁膜を形成した。絶縁膜上にロジン系フラックス(サンワ化学工業性:SUNFLUX SF-270)を塗布した後、260℃の半田浴に10秒間絶縁膜を接触させた。その後のサンプルの状態を観察して評価した。異常が生じない場合を○、ふくれなどの異常が生じた場合を×で示した。

【0066】

以下の各例で使用した多価イソシアネート、エポキシ樹脂、充填材、硬化触媒について説明する。

〔多価イソシアネート〕

バーノック D-550: 大日本インキ株式会社製、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

タケネート B-882N: 三井武田ケミカル株式会社製、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

バーノック D-500: 大日本インキ株式会社製、トリレンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

タケネート B-815N: 三井武田ケミカル株式会社製、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

タケネート B-830: 三井武田ケミカル株式会社製、トリレンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

タケネート B-842N: 三井武田ケミカル株式会社製、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンプロック化体、ブロック化剤: メチルエチルケトオキシム

〔エポキシ樹脂〕

エピコート 157S70: ジャパンエポキシレジン社製エポキシ樹脂

エピコート 828EL: ジャパンエポキシレジン社製エポキシ樹脂

エピコート 1007: ジャパンエポキシレジン社製エポキシ樹脂

KF105: 信越化学工業社製エポキシ樹脂

〔微粉状シリカ〕

アエロジル 50: 日本アエロジル社製、平均粒径 30 nm

〔硫酸バリウム〕

硫酸バリウム B-30: 堺化学工業社製、平均粒径 0.3 μ m

〔タルク〕

マイクロース P-3: 日本タルク社製、平均粒径 5.1 μ m

〔硬化触媒〕

DBU: アルドリッチ社製、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

DMBA: アルドリッチ社製、N, N-ジメチルベンジルアミン

2E4MZ: 四国化成工業社製、2-エチル-4-メチルイミダゾール

【0067】

〔参考例 1〕ポリイミドシロキサンの製造

容量 500 ml のガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 58.84 g (0.2 モル)、溶媒のトリグリム (以下、TG と略記することもある。) 120 g を仕込み、窒素雰囲気下、180℃ で加熱攪拌した。 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン (アミノ当量 455) 154.7 g (0.17 モル)、TG 70 g を加え、180℃ で 60 分加熱攪拌した。さらにこの反応溶液にビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)メタン 8.59 g (0.03 モル) 及び TG 23.4 g を加え、180℃ で 5 時間加熱攪拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶液は、ポリマー固形分濃度 50 重量%、 η_{inh} 0.18 の溶液であった。イミド化率は実質的に 100% であった。

【0068】

〔参考例 2〕ポリイミドシロキサンの製造

容量 500 ml のガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 58.84 g (0.2 モル)、TG 170 g を仕込み、窒素雰囲気下、180℃ で加熱攪拌した。100℃ 付近まで冷却し、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン (アミノ当量 455) 127.4 g (0.14 モル)、TG 50 g を加え、180℃ で 60 分加熱攪拌した。さらに、室温付近まで冷却後、この反応溶液に 2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 13.52 g (0.03 モル) と 3, 5-ジアミノ安息香酸 4.56 g (0.03 モル) 及び TG 79 g を加え、180℃ で 5 時間加熱攪拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶液は、ポリマー固形分濃度 40 重量%、 η_{inh} 0.20 の溶液であった。イミド化率は実質的に 100% であった。

【0069】

〔実施例1〕

ガラス製容器に、参考例1で得たポリイミドシロキサン溶液に、ポリイミドシロキサン100重量部に対して多価イソシアネートのバーノックD-550を10重量部、エポキシ樹脂のエピコート157S70を1重量部、3級アミン硬化触媒のDBUを5重量部、顔料のフタロシアニングリーンを1重量部、シリコン系消泡剤を2重量部、微粉状シリカのアエロジル50を18重量部、硫酸バリウムB-30を40重量部、タルクのマイクロエースP-30を20重量部を加えて攪拌し、均一に混合させたポリイミドシロキサン組成物（溶液粘度300ポイズ）を得た。

【0070】

このポリイミドシロキサン組成物は、約5℃で2週間放置しても、粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

このポリイミドシロキサン組成物を用いて、80℃で30分間次いで160℃で60分間加熱処理して厚さ約75μmの硬化絶縁膜を形成し、その膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $1.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物を用いて硬化絶縁膜サンプルを作成し、その硬化絶縁膜を評価した。評価結果を表2に示す。

【0071】

〔実施例2、3〕

表1に示す種類と量の配合をした以外は実施例1と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。この溶液組成物および硬化膜についての評価を実施例1と同様に行った結果を表2に示す。

【0072】

〔実施例4〕

参考例2で得たポリイミドシロキサン溶液を用いて、ポリイミドシロキサン100重量部に対して多価イソシアネートのタケネートB-882Nを8.6重量部、エポキシ樹脂のエピコート157S70を1重量部、3級アミン硬化触媒のDBUを0.5重量部、顔料のフタロシアニングリーンを1重量部、シリコン系消泡剤を2重量部、微粒状シリカのアエロジル50を18重量部、硫酸バリウムB-30を20重量部、タルクのマイクロエースP-30を40重量部を加えて攪拌し、均一に混合させてポリイミドシロキサン溶液組成物を得た。この溶液組成物および硬化膜についての評価を実施例1と同様に行った結果を表2に示す。

【0073】

〔実施例5～11〕

表1に示す種類と量の組成成分を配合した以外は実施例と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。これらの溶液組成物および硬化膜についての評価を実施例1と同様に行った結果を表2に示す。

【0074】

〔比較例1〕

表1に示す種類と量の配合した以外は実施例1と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。この溶液組成物および硬化膜についての評価結果を表2に示す。この溶液組成物は比較的低温でも硬化は可能であるが、封止材料との密着性に改良の余地があることが判る。

【0075】

〔比較例2〕

表1に示す種類と量の配合した以外は実施例1と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物を製造した。この溶液組成物および硬化膜についての評価結果を表2に示す。この溶液組成物は封止材料との密着性は優れているが、比較的低温では硬化絶縁膜を得ることができなかった。

【0076】

表 1 に、実施例及び比較例に用いたポリイミドシロキサン組成物の配合割合を示す。また、表 2 に、実施例及び比較例のポリイミドシロキサン組成物の評価結果を示す。

【0077】

【表 1】

	ポリイミドシロキサン		イソシアネート		エポキシ樹脂		触媒		フィラー アイソシロ 50/タルク/硫酸バリウム
	参考例 1	100	パノック D550	10	エポキシ 157S70	1	DBU	5	18/20/40
実施例 2	参考例 1	100	パノック D550	10	KF105	3	DMBA	7	18/20/40
実施例 3	参考例 1	100	パノック D550	10	エポキシ 157S70	1	DBU	3	18/20/40
実施例 4	参考例 2	100	タネート B-882N	8.6	エポキシ 157S70	1	DBU	0.5	18/20/40
実施例 5	参考例 1	100	パノック D550	10	エポキシ 1007	10	DBU	0.5	18/20/40
実施例 6	参考例 1	100	パノック D500	10	エポキシ 828EL	1	DBU	0.5	18/20/40
実施例 7	参考例 1	100	パノック D500	10	エポキシ 157S70	1	DBU	0.5	18/20/40
実施例 8	参考例 1	100	パノック D500	10	エポキシ 1007	10	DBU	0.5	18/20/40
実施例 9	参考例 1	100	タネート B815N	10	エポキシ 157S70	1	DBU	1	18/20/40
実施例 10	参考例 1	100	タネート B830N	10	エポキシ 157S70	1	DBU 2E4MZ	0.6 0.4	18/20/40
実施例 11	参考例 1	100	タネート B842N	10	エポキシ 157S70	1	DBU	1	18/20/40
比較例 1	参考例 1	100		0	エポキシ 157S70	12	2E4MZ	0.3	18/20/40
比較例 2	参考例 1	100	パノック D550	10		0	DBU	5	18/20/40

【0078】

【表 2】

	溶液組成物		硬化絶縁膜				
	粘度 poise	印刷性	耐溶剤性 %	封止材との 密着性	弾性率 kgf/mm ²	半田耐熱性	体積抵抗値 Ω・cm
実施例 1	300	○	4.3	○	9	○	1×10 ¹⁵
実施例 2	340	○	6.5	○	9	○	
実施例 3	300	○	4.3	○	9	○	
実施例 4	230	○	5.2	○	8	○	
実施例 5	330	○	7.1	○	6	○	1.4×10 ¹⁴
実施例 6	480	○	6.8	○	7	○	2×10 ¹⁴
実施例 7	550	○	9.1	○	5	○	1×10 ¹⁴
実施例 8	740	○	9.4	○	11	○	2×10 ¹⁴
実施例 9	330	○	6.3	○	7	○	
実施例 10	350	○	4.6	○	6	○	
実施例 11	370	○	5.4	△	8	○	
比較例 1	380	○	2.9	×	9	○	
比較例 2	270	○	100	○	未測定	未測定	

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図 1】 絶縁膜フィルム基材に IC などのチップ部品などを実装した部品であって、配線パターン表面を先にスズメッキし次いでこの発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物からなる硬化絶縁膜（保護膜）を形成する手順で、絶縁フィルム基材にチップ部品を実装したときの一例の概略の断面図である。

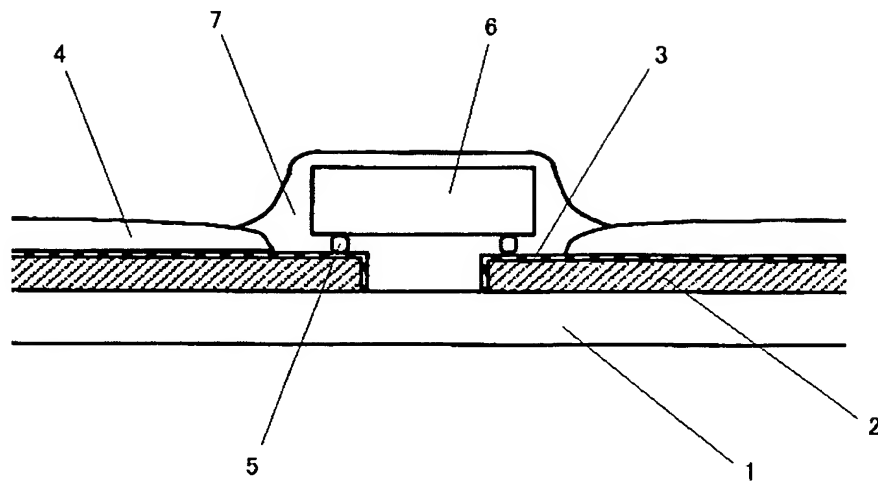
【符号の説明】

【0080】

- 1：ポリイミドフィルム
- 2：銅箔からなる配線パターン
- 3：メッキされたスズ層
- 4：絶縁用組成物からなる硬化絶縁膜（保護膜）
- 5：金パンプ 5 を用いた接合部位
- 6：IC チップ
- 7：封止材料

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

この発明は、基材に塗布後 120℃程度以下の低温で加熱処理することによって硬化絶縁膜を得ることが可能であり且つその硬化膜は基材や封止材料との密着性が良好な、低温硬化性及び密着性が改良された絶縁膜用の溶液組成物であり、電気電子部品などの硬化絶縁膜を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な溶液組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】

(a) 有機溶剤可溶性のポリイミドシロキサン 100 重量部、(b) 多価イソシアネート 2～40 重量部、(c) エポキシ化合物 0.1～30 重量部、及び、(d) 有機溶剤を含有し、低温硬化性及び密着性が改良されたことを特徴とするポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物、前記絶縁膜用組成物を加熱処理することによって形成される硬化絶縁膜、及び、硬化絶縁膜の形成方法。

【選択図】

なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 6 3 1 8 7
受付番号	5 0 3 0 1 7 5 8 6 1 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月23日

特願 2003-363187

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社